

УДК 539.194.01

ОЦЕНКА ВКЛАДА ОБЕРТОНОВ В ИК СПЕКТРЫ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ОСНОВЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ© 2010 А.И. Павлючко^{1*}, Е.В. Васильев¹, Л.А. Грибов²¹Московский государственный строительный университет²Институт геохимии и аналитической химии им В.И. Вернадского РАН, Москва

Статья поступила 27 февраля 2010 г.

С доработки — 13 апреля 2010 г.

Обсуждена проблема сопоставления результатов квантово-химических расчетов с экспериментальными характеристиками молекул и отмечено, что оценка точности квантовых вычислений с наибольшей полнотой может быть сделана путем сравнения результатов расчетов с экспериментальными спектрами. С помощью расчетов дана оценка вклада ангармонизма в теоретические значения интенсивностей полос поглощения в ИК спектрах для 15 фтор- и 36 хлорпроизводных углеводородов. Первые и вторые производные от дипольного момента молекулы были получены с помощью квантово-химических расчетов *ab initio* с использованием базиса 6-31G(1d) и учетом электронных корреляций по методу Меллера—Плессе второго порядка. Проведенный расчет хорошо передает положения максимумов и соотношение интенсивностей фундаментальных, обертоновых и составных полос поглощения.

Ключевые слова: ангармонический расчет, обертоны, составные частоты, фтор- и хлорпроизводные углеводороды.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Общее представление о молекуле или об устойчивой системе взаимодействующих по Кулону электронов и ядер математически отражается в уравнении Шредингера с гамильтонианом

$$\hat{H} = \hat{T}_я + \hat{T}_э + U_{ээ} + U_{эя} + U_{яя}. \quad (1)$$

В работах [1—4] показано, что соответствующее уравнение имеет стационарные решения. На этом выводы, базирующиеся на так называемых первых принципах, заканчиваются. Искать решение уравнения с гамильтонианом (1) не только невозможно, но и бессмысленно. Действительно, стационарным решениям будут отвечать различные структурно-изомерные формы, число которых даже для простой совокупности атомов C_6H_6 превосходит 100, а, например, для системы $C_{10}H_{17}Br_2NO_2$ оно становится равным 50 502 293. В эксперименте же исследователь всегда имеет дело только с одним или 3—4 изомерами. Поэтому, если представить даже, что задача решена, то сопоставлять такое решение с экспериментом все равно нельзя. На это неоднократно обращал внимание один из авторов работы [5, 6, 12].

Ситуация нашла свое отражение в используемых в квантовой химии вычислительных алгоритмах, в которых с самого начала тем или иным способом задача доопределяется, что и делает весь подход практически реализуемым и полезным. Ни в коем случае нельзя, однако, считать, что с помощью общепринятых в квантовой химии приемов находится одно из возможных решений уравнения с \hat{H} в виде (1). Это фактически всегда по другому поставленная задача [6, 12], решение которой приводит к значениям измеряемых характеристик, достаточно близким к экспериментальным. Судить о точности расчетов можно только по величине перекрытия

* E-mail: pavlyuchko@rambler.ru

областей разброса значений вычисленных и экспериментальных характеристик. Поскольку такие оценки затруднительны, вывод о точности расчетов обычно делается на основе эмпирической оценки "на глаз" и "здорового смысла". При этом, конечно, весьма важно что с чем сопоставлять. Например, хотя и существуют эксперименты по рассеиванию электронов и электронной дифракции на молекулах, позволяющие "опытным путем" получить картину электронного распределения, однако на количественном уровне такое сопоставление сделать крайне затруднительно, если вообще возможно, для более или менее сложных случаев.

Поэтому встает вопрос о том, существуют ли вообще более или менее надежные методы контроля качества квантово-химических расчетов путем сравнения их результатов с экспериментальными на количественном уровне. К сожалению, такой контроль нельзя провести с помощью экспериментов, как раз в наибольшей степени интересующих химиков, т.е. экспериментов, связанных с наблюдением хода химических реакции, измерения их абсолютных скоростей и т.д. Конечно, рассчитанные теплоты реакции можно сопоставлять с калориметрическими измерениями, но опять-таки полуколичественно.

Из общих соображений ясно, что количественные сопоставления результатов квантово-химических расчетов следует проводить лишь для таких экспериментов, в которых в хорошем приближении молекула выступает как индивидуальная система, слабо зависящая от окружения, влиянием которого можно пренебречь. Это, во-первых, эксперименты по дифракции электронных пучков на молекулах в газовой фазе, позволяющие получить сведения о геометрии молекулы, и спектральные эксперименты. Последние особенно важны, потому что в согласии со вторым постулатом Бора индивидуальные молекулы, если так можно сказать, "ничего не умеют делать", кроме как поглощать или излучать электромагнитную энергию.

В оптических и микроволновых спектрах молекул содержится вся информация, которую, в принципе, можно получить, решая соответствующее уравнение Шредингера. Именно поэтому результаты теоретических расчетов молекулярных спектров для различных диапазонов шкалы электромагнитных волн дают наилучшую базу для контроля качества всех важнейших этапов квантово-химических вычислений путем сопоставления их с реальными спектрами. Алгоритмы таких вычислений составляют основное содержание теории молекулярных спектров. Эта теория традиционно образует отдельную главу общей теории строения и свойств молекул. Правильнее, однако, в свете сказанного выше рассматривать теорию спектров и квантовую химию как одно целое.

Наиболее отработанными сейчас являются квантовые расчеты ИК спектров, но только для фундаментальных полос поглощения в области ($400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$) и без контроля согласия вычисленных и экспериментальных интенсивностей полос.

Обсуждению последней проблемы и посвящена настоящая статья.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В настоящее время задача вычисления значений частот и интенсивностей фундаментальных полос поглощения с помощью квантово-химических методов вполне решается для небольших молекул. Обычно это достигается за счет использования "длинных" базисов, содержащих p -, d -, f - и g -функции, учета электронных корреляций и применения масштабирующих множителей, позволяющих подправлять значения вычисленных частот поглощения.

В то же время практически отсутствуют расчеты интенсивностей обертоновых и составных полос поглощения. Это не позволяет оценить вклад таких полос поглощения в общий спектр, чтобы достаточно корректно сопоставлять теоретические и экспериментальные данные. Невозможность чисто экспериментально выделить вклад обертонов и составных частот из общей кривой спектрального распределения коэффициента поглощения приводит к заключению, что ответ может быть получен только с помощью соответствующих расчетов для конкретных соединений.

Следует отметить, что, хотя ангармоническая проблема подробно рассматривалась в литературе [7—12], попытки провести необходимые вычисления практически отсутствовали. При-

чиной этого являлось недостаточное развитие вычислительной базы и отсутствие необходимого программного обеспечения.

Лишь сравнительно недавно необходимая техника появилась. Уже после публикации [11] основанный на вариационном принципе подход был реализован в форме универсальных программ для ЭВМ, пригодных для работы с молекулами, содержащими до 100 атомов.

С помощью этих программ нами были проведены расчеты интенсивностей обертоновых и составных полос поглощения в общей сложности 100 органических соединений (углеводороды и гетероатомные органические соединения) в области от 100 до 4000 см^{-1} , обычно используемой для спектрального анализа. Необходимые при этом первые и вторые производные от дипольного момента молекулы вычислялись квантово-химически *ab initio* с использованием 6-31G(1d) базиса и MP2 учетом (теория возмущений второго порядка Меллера—Плессе) электронных корреляций. Данный базис был выбран потому, что он позволяет при небольших затратах машинного времени верно оценить порядки интенсивностей полос поглощения.

В данной работе нами ставилась не претендующая на высокую точность задача оценки относительного вклада обертоновых и составных полос поглощения в общую спектральную кривую.

Используемый нами при решении задачи гамильтониан был принят гармоническим. Вследствие этого в нашей постановке задачи интенсивности фундаментальных переходов определяются только первыми производными от дипольного момента молекулы, а интенсивности обертонов и составных частот — вторыми производными по нормальным координатам.

Первые и вторые производные от дипольного момента молекулы по естественным колебательным координатам вычисляли с помощью метода конечных разностей второго порядка [13, 14]. Для этого с помощью программы GAMESS [15] вычисляли изменение дипольного момента молекулы при вариации одной или двух естественных колебательных координат. При этом учитывали возможный поворот всей молекулы в результате требования сохранения момента импульса [12] и криволинейная связь [11] между естественными колебательными координатами и декартовыми координатами атомов.

АНАЛИЗ ВКЛАДА ОБЕРТОНОВ И СОСТАВНЫХ ЧАСТОТ В ПОГЛОЩЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ

В соответствии с описанной схемой расчета проведены вычисления интенсивностей фундаментальных, обертоновых и составных полос поглощения в области от 100 до 4000 см^{-1} для 15 фтор- и 36 хлорпроизводных углеводородов, некоторые из которых приведены в таблице. Потенциальные функции рассматриваемых соединений были найдены с помощью квантово-химических вычислений и последующего решения (методом масштабирующих множителей) обратной задачи. Оцифрованные экспериментальные спектры поглощения были взяты из [16]. Квантово-химические вычисления потенциальной функции проводили с помощью комплекса программ [15] с применением 6-311G(3df,3pd) базиса при использовании метода функционала плотности (модификация B3LYP) для учета электронных корреляций. Для фтор- и хлорпроизводных углеводородов использовали потенциальные функции соединений, найденные ранее в работах [17—19].

Для изученных нами соединений средний вклад обертонов и составных частот в поглощение в области от 100 до 4000 см^{-1} составляет около 3,9 % (3,2 % для фтор- и 4,2 % для хлорпроизводных).

Под общим поглощением понимается сумма интегральных интенсивностей всех полос поглощения, максимумы которых попадают в выбранный спектральный интервал. Для характеристики роли обертонов и составных частот отдельно вычисляли общее поглощение, связанное только с фундаментальными переходами. Сравнение этих величин использовали для оценки вклада спектральных полос, отвечающих первым обертонам и составным частотам.

Следует отметить, что приведенные в таблице четыре значащих цифры для вычисленных значений интенсивностей не отражают точности вычисления интенсивностей, так как эта интенсивность при изменении квантово-химического базиса может меняться более чем на 20 %.

Рассчитанные значения интенсивностей полос поглощения в 10^{-8} см(моль·с) в гармоническом (1) и ангармоническом (2) приближениях для фтор- и хлорпроизводных углеводородов

Молекула	Приближение	Спектральный диапазон, см ⁻¹										
		0,0—400,0	400,0—800,0	800,0—1200,0	1200,0—1600,0	1600,0—2000,0	2000,0—2400,0	2400,0—2800,0	2800,0—3200,0	3200,0—3600,0	3600,0—4000,0	0,0—4000,0
Фторметан (CH ₃ F)	1	0,00	0,00	44,02	4,08	0,00	0,00	0,00	51,21	0,00	0,00	99,30
	2	0,00	0,00	44,02	4,08	0,00	0,34	0,25	51,48	0,00	0,00	100,16
Фторэтан (C ₂ H ₅ F)	1	0,00	3,05	52,92	18,25	0,00	0,00	0,00	59,34	0,00	0,00	133,56
	2	0,00	3,05	52,93	18,36	0,38	0,97	1,10	59,94	0,09	0,39	137,21
1,1-Дифторэтан (C ₂ H ₄ F ₂)	1	0,03	8,81	157,21	50,85	0,00	0,00	0,00	34,59	0,00	0,00	251,48
	2	0,03	8,83	157,23	50,99	0,39	0,99	1,17	35,12	0,14	0,21	255,10
Фторэтен (C ₂ H ₃ F)	1	0,00	2,64	99,05	2,61	36,27	0,00	0,00	6,40	0,00	0,00	146,98
	2	0,00	2,64	99,05	3,32	40,31	1,23	0,80	6,43	0,06	0,13	153,98
1,1-Дифторэтен (C ₂ H ₂ F ₂)	1	0,00	3,38	82,05	106,37	116,97	0,00	0,00	3,40	0,00	0,00	312,16
	2	0,00	3,38	82,06	108,06	120,75	1,79	1,25	3,50	0,04	0,04	320,85
3-Фтор-1-пропен (C ₃ H ₅ F)	1	1,32	7,17	70,16	10,12	1,02	0,00	0,00	43,43	0,00	0,00	133,22
	2	1,32	7,18	70,29	11,19	4,18	1,32	0,57	43,89	0,24	0,94	141,11
Фторбензол (C ₆ H ₅ F)	1	1,15	47,05	24,14	101,92	0,00	0,00	0,00	12,66	0,00	0,00	186,92
	2	1,15	47,07	24,34	103,25	11,13	0,89	0,72	12,81	0,04	0,51	201,90
1,3,5-Трифторбензол (C ₆ H ₃ F ₃)	1	2,74	14,64	135,63	99,16	180,35	0,00	0,00	3,29	0,00	0,00	435,80
	2	2,74	14,67	135,86	100,52	186,22	1,53	1,82	3,65	0,03	0,18	447,22
1,2,3,4-Тетрабромбензол (C ₆ H ₂ Br ₄)	1	2,26	18,44	125,51	251,22	8,21	0,00	0,00	0,54	0,00	0,00	406,20
	2	2,27	18,48	125,76	252,33	13,06	0,88	1,53	1,75	0,04	0,26	416,36
Пентафторбензол (C ₆ HF ₅)	1	3,36	11,89	189,63	264,89	16,04	0,00	0,00	2,88	0,00	0,00	488,68
	2	3,37	11,93	189,92	265,72	18,22	0,68	1,42	4,39	0,02	0,10	495,77
Хлорметан (CH ₃ Cl)	1	0,00	12,19	3,77	12,83	0,00	0,00	0,00	13,29	0,00	0,00	42,08
	2	0,00	12,19	3,77	12,84	0,00	0,69	0,58	13,42	0,00	0,30	43,78
Тетрахлорметан (CCl ₄)	1	0,31	235,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	235,61
	2	0,31	235,30	0,09	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	235,75
Хлорэтан (C ₂ H ₅ Cl)	1	1,34	13,74	9,65	26,90	0,00	0,00	0,00	27,54	0,00	0,00	79,17
	2	1,34	13,75	9,67	26,93	0,41	1,34	1,18	28,02	0,11	0,43	83,20
1,1,1,2-Тетрахлорэтан (C ₂ H ₂ Cl ₄)	1	2,80	103,54	54,65	13,85	0,00	0,00	0,00	2,05	0,00	0,00	176,88
	2	2,80	103,55	54,85	14,06	0,27	0,59	0,51	2,13	0,05	0,36	179,18
1-Хлорпропан (C ₃ H ₇ Cl)	1	2,28	18,04	8,22	24,44	0,00	0,00	0,00	51,73	0,00	0,00	104,71
	2	2,28	18,05	8,28	24,55	0,56	1,70	1,61	52,41	0,10	0,80	110,32
1,2,3-Трихлорпропан (C ₃ H ₅ Cl ₃)	1	4,60	35,35	20,32	33,75	0,00	0,00	0,00	11,78	0,00	0,00	105,80
	2	4,61	35,38	20,45	34,05	0,61	1,20	1,17	12,01	0,11	0,63	110,20
Хлорэтен (C ₂ H ₃ Cl)	1	0,00	22,08	43,38	8,67	19,82	0,00	0,00	3,33	0,00	0,00	97,29
	2	0,00	22,08	43,39	9,99	24,09	0,99	0,51	3,36	0,14	0,15	104,69
Трихлорэтен (C ₂ HCl ₃)	1	0,82	21,38	89,53	8,76	0,00	0,00	0,00	6,29	0,00	0,00	126,78
	2	0,82	21,44	89,93	11,10	0,28	0,27	0,06	6,33	0,01	0,07	130,31
3-Хлорпропен (C ₃ H ₅ Cl)	1	0,37	17,66	33,76	17,33	2,52	0,00	0,00	16,14	0,00	0,00	87,78
	2	0,37	17,67	33,83	18,09	6,17	1,21	0,47	16,44	0,23	0,47	94,96
1,2,3,3-Тетрахлорпропен (C ₃ H ₂ Cl ₄)	1	2,30	121,90	35,14	18,72	21,19	0,00	0,00	6,86	0,00	0,00	206,09
	2	2,30	121,95	35,60	19,19	22,90	0,65	0,43	6,87	0,07	0,51	210,47
Хлорбензол (C ₆ H ₅ Cl)	1	0,11	51,68	30,55	35,14	0,00	0,00	0,00	12,20	0,00	0,00	129,68
	2	0,11	51,68	30,84	36,51	11,36	0,76	0,45	12,32	0,03	0,46	144,52
1,2,4,5-Тетрахлорбензол (C ₆ H ₂ Cl ₄)	1	0,37	35,74	91,17	99,28	0,00	0,00	0,00	2,05	0,00	0,00	228,61
	2	0,37	35,83	91,61	100,13	3,26	0,52	0,46	2,26	0,01	0,21	234,65
Пентахлорбензол (C ₆ HCl ₅)	1	0,64	38,42	58,63	132,49	0,00	0,00	0,00	1,66	0,00	0,00	231,84
	2	0,64	38,52	59,08	133,47	2,19	0,31	0,58	1,81	0,00	0,15	236,75

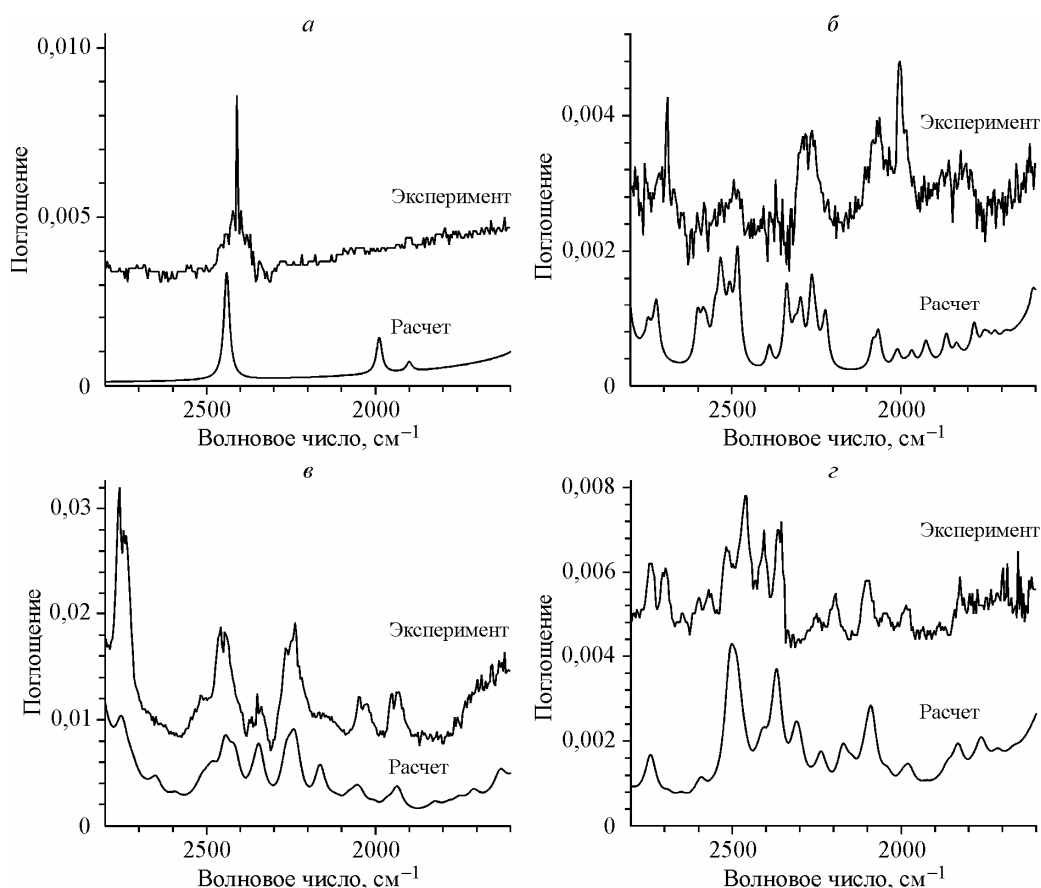


Рис. 1. Экспериментальный и рассчитанный ИК спектры в области обертонов: а — трихлорэтана, б — 1,1-дифторэтана, в — хлорэтана, з — 1,1,2-трихлорэтана

Нужно такое количество значащих цифр лишь для отображения в удобном для восприятия формате с фиксированной точкой значений интенсивностей и фундаментальных полос поглощения и обертонов, отличающихся друг от друга на 2—3 порядка.

В результате вычислений было получено, что фтор- и хлорзамещение в изученных нами углеводородах, как правило, приводит к снижению вклада обертонов и составных частот в общее поглощение молекулы. Так, для незамещенных углеводородов имели 7,6 % вклада обертонов и составных частот в общее поглощение молекулы [13, 14].

Например, для фторпроизводных метана этот вклад составляет 0,6 %, для хлорпроизводных метана — 1,4 %, в то время как для самого метана этот вклад равен 5,6 % [13]. При этом увеличение числа замещений атомов водорода на атомы фтора или хлора приводит к уменьшению данного вклада.

Аналогично, для фторзамещенных этана имеем 2,4 %, а хлорзамещенных этана — 2,6 %, тогда как для этана эта величина равна 4,4 %. Для хлорзамещенных пропана — 4,9 % (пропан — 4,7 %). Для фтор- и хлорзамещенных этена имеем 3,5 и 5,0 % (этен — 8,5 %). Для хлорпроизводных пропена — 5,4 % (пропен — 7,8 %). Для фтор- и хлорзамещенных бензола — 3,7 и 5,2 % (бензол — 9,6 %).

Уменьшение вклада обертонов и составных частот в общее поглощение связано с двумя причинами. Во-первых, уменьшается число связей СН в молекуле, дающих большую часть интенсивных обертонов и составных частот, в то время как связи СС, СF и СCl дают малоинтенсивные обертоны и составные частоты (рис. 1, а—з). Во-вторых, замена атомов водорода на атомы фтора и хлора приводит к значительному росту интенсивностей фундаментальных полос поглощения.

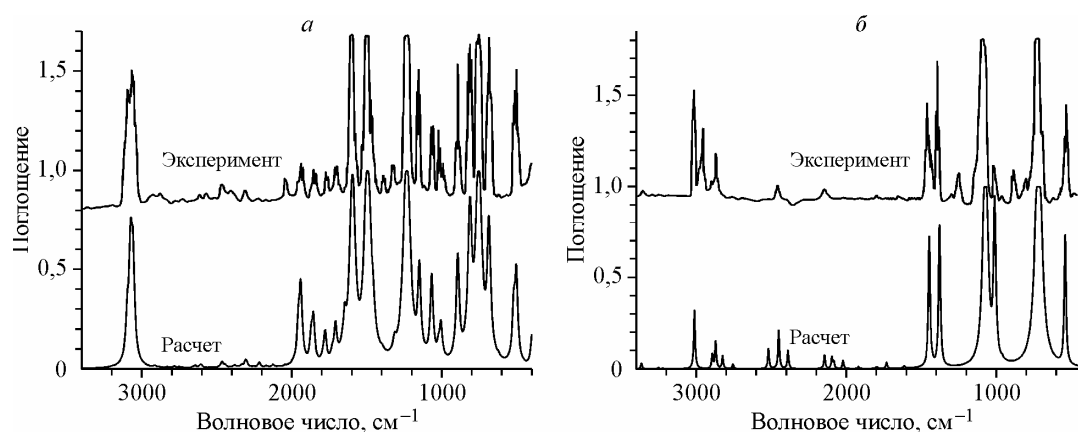


Рис. 2. Экспериментальный и рассчитанный ИК спектры фторбензола (а), 1,1,1-трихлорэтана (б)

В сумме оба этих фактора приводят к тому, что относительный вклад обертонов и составных частот в общее поглощение молекулы при ее фтор- и хлорзамещении уменьшается в несколько раз быстрее, чем их абсолютный вклад.

Следует отметить, что вклад обертонов и составных частот в общее поглощение молекулы распределен неравномерно по спектру и существенно зависит от строения молекулы. Так, для фтор- и хлорзамещенных этена, пропена и бензола 75 % этого вклада приходится на широкую область $1700\text{—}2800\text{ см}^{-1}$, в которой для изученных соединений отсутствуют фундаментальные полосы поглощения. Лишь 25 % этого вклада приходится на спектральную область (в основном от 800 до 1700 см^{-1}), в которой одновременно присутствуют и обертоновые, и составные, и фундаментальные полосы поглощения.

Частным, но важным результатом является указание на то, что возможна идентификация соединений по их обертонным и составным полосам поглощения в области от 1700 до 2800 см^{-1} . Например, для производных бензола в аналитической практике давно используют [20] обертоны и составные частоты, связанные с выходом связей СН из плоскости бензольного кольца в области $1600\text{—}2000\text{ см}^{-1}$. Рассчитанные интенсивности этих обертонов и составных частот не только хорошо согласуются с экспериментальным спектром в указанной области, но и передают описанную в [20] зависимость формы и интенсивности обертонов от числа и природы заместителей в бензольном кольце.

Для идентификации возможно использование и других обертонов и составных частот. Например, для фторпроизводных углеводородов в интервале $1900\text{—}2700\text{ см}^{-1}$ расчет предсказывает слабоинтенсивные обертоны валентных колебаний связей С—F, которые не перекрываются фундаментальными полосами поглощения.

Рисунок 2 демонстрирует хорошее согласие вычисленных и экспериментальных спектров на уровне абсолютных интенсивностей для фундаментальных полос поглощения. Для обертоновых и составных полос поглощения (см. рис. 1, а—г) мы имели худшее согласие вычисленных и экспериментальных абсолютных интенсивностей (эти интенсивности могли отличаться до двух раз). Поэтому при построении рис. 1, а—г нами были использованы не абсолютные, а относительные интенсивности переходов.

ВЫВОДЫ

С помощью конкретных расчетов абсолютных интенсивностей полос поглощения в ИК спектре с учетом обертонов и составных частот показан вклад последних в общую кривую спектрального распределения коэффициента поглощения. В ряде случаев этот вклад оказывается существенным, а его учет позволяет сблизить теоретические и экспериментальные данные и оценить, тем самым, качество квантово-химических вычислений.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 08-03-00630.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жислин Г.М. // Труды Моск. матем. об-ва. – 1960. – **9**. – С. 82 – 120.
2. Жислин Г.М. // ТМФ. – 1971. – **7**, № 3. – С. 332 – 341.
3. Антонец М.А., Жислин Г.М., Шерешевский П.А. // ТМФ. – 1973. – **16**, № 2. – С. 235 – 246.
4. Вугальтер С.А., Жислин Г.М. // ТМФ. – 1983. – **55**, № 1. – С. 66 – 77.
5. Грибов Л.А., Баранов В.И., Эляшберг М.И. Безэталонный молекулярный спектральный анализ. – М.: УРСС, 2002.
6. Грибов Л.А., Баранов В.И. Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика. – М.: КомКнига, 2006.
7. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. – М.: Изд-во иностр. лит., 1949.
8. Califano S. Vibrational State. – L.: Willay and Sons, 1976.
9. Bunker P.R. Molecular Symmetry and Spectroscopy. – New York: Academic Press, 1979.
10. Gribov L.A., Orville-Thomas W.J. Theory and methods of calculation of molecular spectra. – New York: John Willey and Sons, Chichester, 1988.
11. Грибов Л.А., Павлючко А.И. Вариационные методы решения ангармонических задач в теории колебательных спектров молекул. – М.: Наука, 1998.
12. Грибов Л.А. Колебания молекул. – М.: УРСС, 2008.
13. Грибов Л.А., Павлючко А.И. // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 3. – С. 466 – 473.
14. Грибов Л.А., Павлючко А.И., Васильев Е.В. // Журн. аналит. химии. – 2010. – **65**, № 11. – С. 1135 – 1138.
15. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., together with Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**. – P. 1347 – 1363.
16. Сайт института стандартов США <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
17. Грибов Л.А., Новаков И.А., Павлючко А.И., Шумовский О.Ю. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, N 3. – С. 445 – 451.
18. Грибов Л.А., Новаков И.А., Павлючко А.И., Васильев Е.В. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, N 4. – С. 654 – 660.
19. Грибов Л.А., Новаков И.А., Павлючко А.И., Васильев Е.В. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, N 4. – С. 650 – 656.
20. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических соединений. – М.: Высшая школа, 1984.